

Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 固体酸催化剂制备与催化选择还原 NO 性能

郭锡坤, 王小明

(汕头大学化学系, 汕头 515063)

摘要:以拟薄水铝石焙烧得到的 γ-Al₂O₃ 为载体, 分步浸渍负载 (NH₄)₂S₂O₈、ZrOCl₂ 和 Cu(NO₃)₂, 制成 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 固体酸催化剂. 考察了 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 在富氧条件下对 C₃H₆ 选择还原 NO 的催化性能, 并借助 SEM、XRD、Py-IR 和 TPR 等表征方法研究了它的结构和性能的关系. 性能的实验结果表明, Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 在无水条件下能使 NO 的最大转化率达到了 82.9%, 在有 10% 水蒸气存在条件下仍能使 NO 的最大转化率达到 80.2%. 表征测试的结果表明, S₂O₈²⁻ 和 ZrO₂ 能够抑制 γ-Al₂O₃ 颗粒之间的烧结及 CuAl₂O₄ 尖晶石相的生成, 同时促使催化剂表面新酸性中心 (B 酸) 的形成及总酸量的增加, 另外 ZrO₂ 还能提高 Cu 物种的还原性, 从而有效地改善了催化剂的催化活性和水热稳定性.

关键词: Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃; 固体酸; 选择还原; NO

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1737-06

Preparation of Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ Solid Acid Catalyst and Its Catalytic Activity to Selective Reduction of NO

GUO Xi-kun, WANG Xiao-ming

(Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ solid acid catalyst was prepared by loading of (NH₄)₂S₂O₈, ZrOCl₂ and Cu(NO₃)₂ onto γ-Al₂O₃ step by step, which was obtained from calcining of pseudoboehmite. The catalytic property of Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ on the selective reduction of NO by C₃H₆ in excess oxygen was investigated. The relationship between the structure and the catalytic property of Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ catalyst was also explored by means of SEM, XRD, Py-IR and TPR. The experimental results of catalytic activity of the title catalyst indicated that the maximum conversion rate of NO could reach 82.9% in the absence of water and was up to 80.2% even in the presence of 10% water vapor. The results of the structural characterization toward the catalyst showed that S₂O₈²⁻ and ZrO₂ could restrain the sinteration of γ-Al₂O₃ particles and the formation of CuAl₂O₄ spinelle, and also facilitate the formation of new acidic sites (Brönsted acid) and the enhance of the acidity on the surface of the catalyst. In addition, ZrO₂ could increase the reducibility of Cu on the catalyst. Consequently, the catalytic activity and hydrothermal stability of the catalyst were improved effectively.

Key words: Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃; solid acid; selective reduction; NO

随着火力发电等工业的发展和机动车辆数量的增长, 排放的氮氧化物 (NO_x, 其中 NO 占 90% 以上) 日益增加. 同时, 为缓解全球能源危机, 节能型贫燃发动机的使用日趋发展. 贫燃虽然可以提高燃料的燃烧效率, 但也导致氮氧化物排放量大幅上升. NO 既会严重污染环境, 也会直接危害人们健康. 因此, 如何有效消除 NO, 成为国内外高度重视的问题^[1, 2].

烃类选择催化还原 NO 是消除 NO 的有效方法, 所以研制烃类选择催化还原 NO 的催化剂也就成为目前研究的热点^[3, 4]. 其中, 采用 γ-Al₂O₃ 负载 Cu 的催化剂由于具有最佳活性温度较低、水热稳定性好且廉价易得等优点, 一直是研究者青睐的催化剂^[5-7]. 但是, 目前所制得的 Cu/γ-Al₂O₃ 催化剂的活

性仍较低, 难以使 NO 转化率高于 50%.

为改变 γ-Al₂O₃ 负载 Cu 类型催化剂活性太低的状况, 本研究尝试采用 S₂O₈²⁻ 和 ZrO₂ 对 γ-Al₂O₃ 进行改性, 创新研制成 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 固体酸催化剂, 其催化活性和水热稳定性显著高于 Cu/γ-Al₂O₃, 可望得到实际使用. 在这基础上, 借助 SEM、XRD、Py-IR 和 TPR 等表征方法进一步研究了催化剂的性能和结构的关系, 以期制备高效消除 NO 催化剂研究领域提供具有理论价值和实用意义的结果.

收稿日期: 2007-06-24; 修订日期: 2007-09-21

基金项目: 广东省科技计划项目 (2006B36702003); 汕头大学研究与发展项目 (130-512042)

作者简介: 郭锡坤 (1946 ~), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为固体酸催化剂的制备与催化性能, E-mail: xkguo@stu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 Cu/ γ -Al₂O₃ 的制备

将拟薄水铝石在 500℃ 焙烧 5 h, 制得 γ -Al₂O₃, 然后等体积浸渍 Cu(NO₃)₂ 溶液 12 h, Cu²⁺ 负载量为 3%, 80℃ 烘干, 500℃ 焙烧 2 h, 得到 Cu/ γ -Al₂O₃.

1.2 Cu/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 的制备

将 1.1 中的 γ -Al₂O₃ 用 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液等体积浸渍 12 h, S₂O₈²⁻ 负载量为 15%, 80℃ 烘干, 400℃ 焙烧 2 h, 得到 S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃, 然后按 1.1 中所述负载 3% 的 Cu²⁺, 制成 Cu/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃.

1.3 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 的制备

按 1.2 中的 S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 用 ZrOCl₂ 溶液等体积浸渍 12 h, Zr⁴⁺ 的添加量为 1%, 80℃ 烘干, 500℃ 焙烧 2 h, 得到 ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃, 然后按 1.1 中所述负载 3% 的 Cu²⁺, 制成 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃.

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价在微型固定床石英反应器装置(直径为 8 mm)中进行. 反应原料气组成为: φ (NO) = 0.22%, φ (C₃H₆) = 0.12%, φ (O₂) = 2.0%, 用 He 气平衡, 催化剂用量为 0.3 mL, 空速为 22 000 h⁻¹. 载气为 He, 填充柱为 5A 分子筛和 porapak N, 柱温为 120℃. 热导检测, 桥电流为 155 mA. 采用 GC9790 气相色谱仪和 FGA-4100 五组分汽车尾气检测仪在线检测混合气各组分的含量. 以 N₂ 的生成计算 NO 的转化率, 以 NO 的转化率评价催化剂的活性. 考察水蒸气对催化剂活性的影响时, 反应气通过双柱塞微量泵和一个加热炉带入 10% 的水蒸气, 并通过调整 He 流量维持总气量和其他反应组分浓度不变.

1.5 催化剂的表征

扫描电子显微镜(SEM)测试在日本电子公司(JEOL)生产的扫描电子显微镜(Philips XS30-ESEM)上进行.

XRD 测试在德国 Bruker-D8 射线衍射仪上进行, 采用 CuK α 辐射, 管流 40 mA, 管压 40 kV.

吡啶吸附红外光谱(Py-IR)测试在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FT-IR 光谱仪上进行, 样品量为 50 mg, MCT-B 检测器, 谱图分辨率 4 cm⁻¹, 扫描 32 次. 催化剂吸附吡啶前先在氧气中升温至 500℃, 并恒温处理 1 h, 抽真空后降温至一定温度并摄催化剂背景谱, 待降温至 100℃, 吸入吡啶 15 min 后抽真空, 然后升温到一定温度并摄谱.

程序升温还原(TPR)测试在自装的 TPR-色谱装

置上进行, 催化剂用量(40 ~ 60 目)50 mg, 实验前催化剂先于 500℃ 下在 O₂/He (20 mL·min⁻¹, 25% O₂) 气流中处理 30 min 以净化其表面, 待温度降至室温后切换成 H₂/Ar (20 mL·min⁻¹, 5% H₂) 混合气, 在基线平稳后以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原反应.

2 结果与讨论

2.1 S₂O₈²⁻ 和 ZrO₂ 的引入对催化活性的影响

为考察 S₂O₈²⁻ 和 ZrO₂ 的引入对催化活性的影响, 在相同的反应条件下测定了 Cu/ γ -Al₂O₃、Cu/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 和 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 对于 C₃H₆ 选择还原 NO 的催化活性, 结果如图 1 所示. 从中可以看出, Cu/ γ -Al₂O₃ 催化活性较差, 仅能使 NO 最大转化率达到 50.5%, 而且低温活性和高温活性均很低; 引入 S₂O₈²⁻ 之后, Cu/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 的催化活性得到明显提高, 能使 NO 最大转化率在 300℃ 达到 75.4%, 较 Cu/ γ -Al₂O₃ 提高了 24.9%, 而且在 500℃ NO 转化率仍达到 30.6%, 较 Cu/ γ -Al₂O₃ 提高了 22.1%; 再添加 ZrO₂ 之后, Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 的催化活性及其热稳定性得到进一步提高, 能使 NO 最大转化率达到 82.9%, 较 Cu/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 提高了 7.4%, 而且在 500℃ NO 转化率达到 33.9%, 较 Cu/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 提高了 3.3%. 以上实验数据表明, 引入 S₂O₈²⁻ 和 ZrO₂ 能够大幅度提高催化活性, 使制得的 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 固体酸催化剂对 C₃H₆ 选择还原 NO 反应具有良好的催化活性.

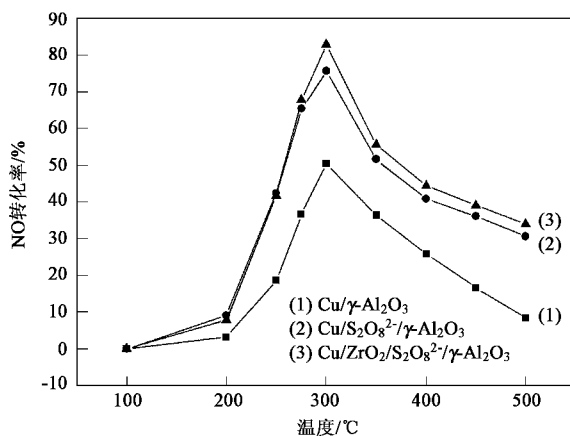


图 1 S₂O₈²⁻ 和 ZrO₂ 的引入对催化活性的影响

Fig. 1 Effect of S₂O₈²⁻ and ZrO₂ introduction on catalytic activity

2.2 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/ γ -Al₂O₃ 催化剂的水热稳定性

文献[8]曾报道 Cu-ZSM-5 催化剂在水蒸气存在的情况下严重失活的研究结果. 由于机动车尾气含有水蒸气(在贫燃情况下水蒸气可达 10% 体积分数), 所以必须考察水蒸气的存在对于 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 催化性能的影响.

图 2 是在 C₃H₆ 选择还原 NO 的反应体系中添加 10% 体积分数的水蒸气之后, 测得的 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 催化剂对 C₃H₆ 选择还原 NO 反应的催化活性. 从图 2 可以看出, 即使在 10% 水蒸气存在的条件下, Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 催化剂仍具有良好的催化活性, 能使 NO 最大转化率高达 80.2%, 相比于无水蒸气条件下, 仅降低 2.7%. 以上结果表明, Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 催化剂具有良好的水热稳定性.

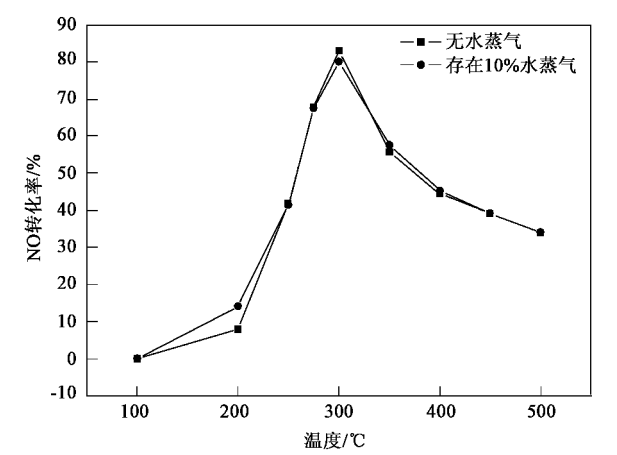


图 2 水蒸气对 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 催化活性的影响

Fig.2 Effect of water vapor on catalytic activity of Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃

2.3 SEM 测试分析

图 3 是催化剂的 SEM 测试结果. 从中可以直观地看出, Cu/γ-Al₂O₃ 颗粒较大, 团聚严重, 而 Cu/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 和 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 颗粒明显小于 Cu/γ-Al₂O₃ 的颗粒, 并且团聚的情况较少. 这表明 S₂O₈²⁻ 改性之后, 能在一定程度上抑制催化剂载体 γ-Al₂O₃ 颗粒之间的烧结, 后面的 XRD 表征将进一步说明.

文献[9]报道, Al₂O₃ 颗粒表面带有羟基, Al₂O₃ 在高温焙烧时, 颗粒的生长是通过颗粒间相互接触部分的羟基脱水实现的. 在脱羟基过程中产生了 Al—O—Al 形式的氧桥, 随着水分子不断脱去, 颗粒间形成一个规整的颈状区域, 当焙烧温度足够高时, 小颗粒粘结成 大颗粒. 在引入 S₂O₈²⁻ 改性之后, S₂O₈²⁻ 与 γ-Al₂O₃ 的表面相互作用, 在一定程度上抑制了 γ-Al₂O₃ 的表面羟基的脱水反应, 从而能够有效地避免催化剂颗粒的烧结. 所以和 Cu/γ-Al₂O₃ 相比较, 虽然 Cu/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 和 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 制备过程中焙烧次数更多, 但是催化剂的颗粒仍未有明显的烧结, 仍然以小颗粒为主.

2.4 XRD 测试分析

图 4 为催化剂的 XRD 测试结果. 从图 4 可以看出, Cu/γ-Al₂O₃、Cu/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 和 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 的 XRD 谱图都明显出现 γ-Al₂O₃ 的特征峰, 同时也都在 2θ 为 31.4°、36.9°、60.0° 共 3 处出现 CuAl₂O₄ 尖晶石相的特征峰^[11], 但是衍射峰强度和峰宽有差别. 与 Cu/γ-Al₂O₃ 的 γ-Al₂O₃ 衍射峰相比较, Cu/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 和 Cu/ZrO₂/S₂O₈²⁻/γ-Al₂O₃ 的 γ-Al₂O₃ 衍射峰强度减弱, 并有明显的宽化. 文献[10]

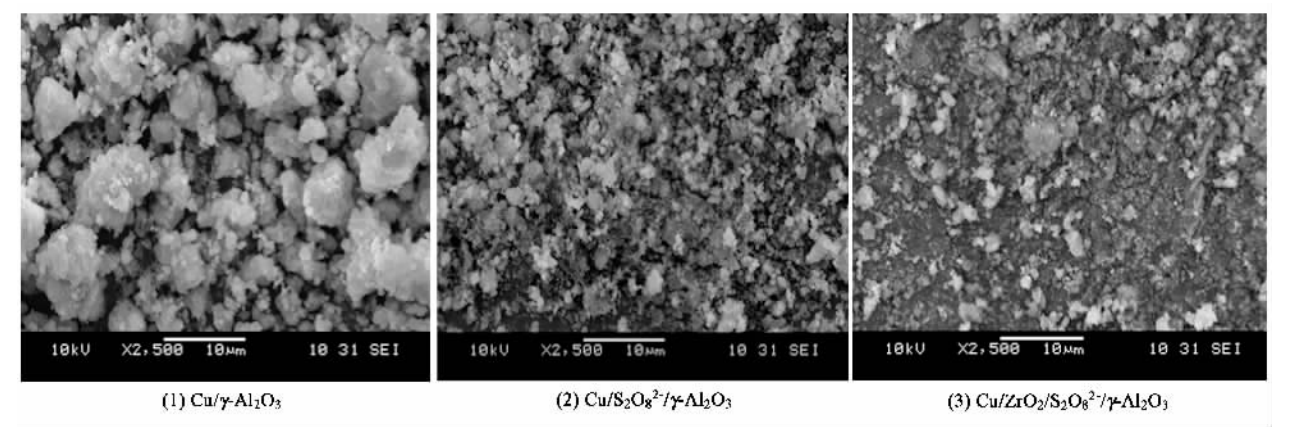
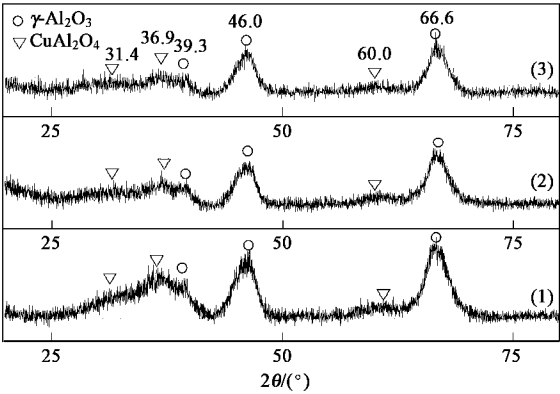


图 3 不同催化剂的 SEM 图
Fig.3 SEM patterns of different catalysts

指出,XRD 衍射峰强度减弱和宽化主要由于粉体粒径变小所致,所以图 4 的 XRD 测试结果表明 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒小于 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒,验证了前面 SEM 的表征结果.另外,与 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CuAl_2O_4 尖晶石相衍射峰相比较, $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CuAl_2O_4 尖晶石相衍射峰明显有所减弱,这表明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 ZrO_2 能在一定程度上抑制 CuAl_2O_4 尖晶石相的形成.同时,3 种催化剂的 XRD 谱图中均没有出现活性组分 Cu 的衍射峰,这是由于 Cu^{2+} 的含量仅为 3%,Cu 物种呈单层分散,或以微小的团簇分散.另外,在 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图中也没有出现 Zr 物种的衍射峰,这和没有出现 Cu 物种衍射峰的原因是同样的.



(1) $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3) $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

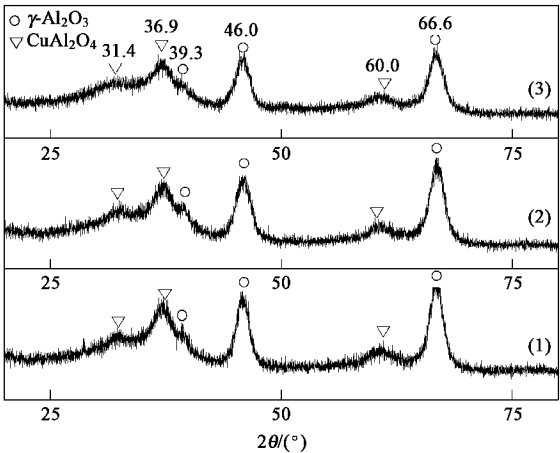
图 4 催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of catalysts

为进一步考察 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 ZrO_2 对催化剂微观结构的影响,将 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 再经 900°C 焙烧 5 h 后,进行 XRD 测试,结果如图 5 所示.从中可以看出,三者的 XRD 谱图不仅都存在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,而且也都在 2θ 为 31.4° 、 36.9° 、 60.0° 共 3 处出现了比图 4 更明显的 CuAl_2O_4 尖晶石相特征峰.

从图 5 还可以看出,3 种催化剂显示的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰、 CuAl_2O_4 尖晶石相衍射峰也是有差异的. $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰强度减弱并且宽化,而 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的最为明显,这也表明引入 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 能抑制载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒之间的烧结,同时表明添加 ZrO_2 能够进一步抑制载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒之间

的烧结.再对比 CuAl_2O_4 尖晶石相的特征峰, $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 CuAl_2O_4 衍射峰强度比 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的也都减弱并且宽化,其中 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的最为明显,这表明添加 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 ZrO_2 均能在一定程度上抑制高温条件下 CuAl_2O_4 尖晶石相的晶化进程,所以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 ZrO_2 对催化剂具有稳定作用.文献[12]已报道,抑制 CuAl_2O_4 的生成有利于减小催化剂活性的下降.



(1) $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3) $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 5 经 900°C 焙烧后催化剂的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of catalysts calcinated at 900°C

2.5 Py-IR 测试分析

为考察 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 ZrO_2 对催化剂表面酸中心和酸量所起的作用,进行了 Py-IR 测试,结果如图 6 所示.依据文献[13]报道,表面 Lewis (L) 酸中心和 Brönsted (B) 酸中心与吡啶分子 (Py) 形成的 PyL 和 PyH^+ 物种分别在 $1440 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1535 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 处产生了特征吸收峰.从图 6 中可以看出: $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 仅在 1450 cm^{-1} 处出现了吸收峰,而在 $1535 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 没出现吸收峰,表明它只具有 L 酸中心,而没有 B 酸中心; $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不仅在 1450 cm^{-1} 处出现了比 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 更强的吸收峰,而且在 1540 cm^{-1} 处还出现了较强的吸收峰,表明引入 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不仅能够使催化剂的 L 酸酸量增加,同时还促使催化剂表面产生 B 酸; $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 1450 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 两处的特征吸收峰比 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的又明显增强,表明 ZrO_2 的引入能够进一步促进 L 酸和 B 酸酸量的增加.文献[14]已指出,在选择催化还原 NO 的反应中,酸量的增加

能提高催化剂的活性. 文献[15, 16]还报道, B 酸中心的存在有利于促进还原剂烃化合物的活化. 所以 L 酸和 B 酸的酸量大幅度增加是 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性提高的重要原因.

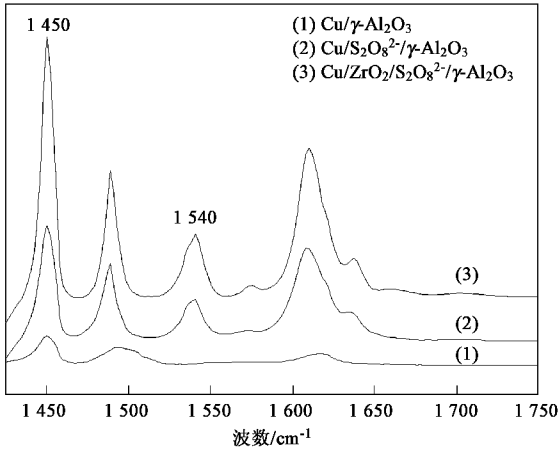


图 6 催化剂的吡啶吸附红外光谱图
Fig.6 Py-IR spectra of catalysts

2.6 TPR 测试分析

图 7 是不同催化剂的 TPR 测试结果. 从中可以看出, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 仅在 300°C 出现 1 个弱的还原峰. 文献[17]已报道, Cu 含量为 1% ~ 10% 的 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TPR 均在 300°C 左右出现还原峰, 所以, 图 7 中 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 300°C 还原峰应为 Cu 物种的还原峰.

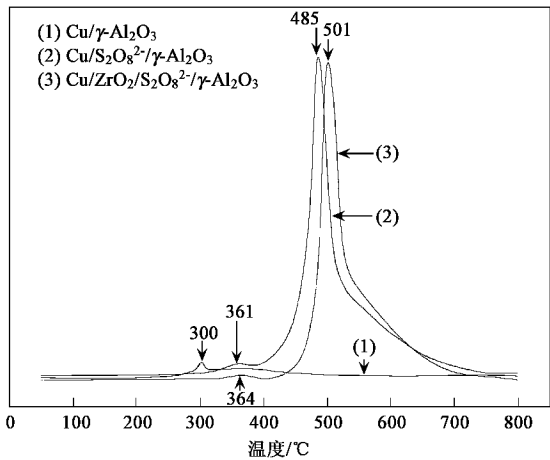


图 7 不同催化剂的 TPR 曲线
Fig.7 TPR curves of different catalysts

$\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 364°C 处出现 1 个弱的还原峰, 在 501°C 处出现 1 个强的还原峰. 根据 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TPR 曲线中 Cu 物种的还原峰的情况, 可以推断其中 364°C 处为 Cu 物种的还原峰, 另外,

依据图 8 的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ TPR 测试结果, 表明 501°C 处为硫物种的还原峰. 和 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比较, $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 Cu 物种的还原峰温度升高 64°C , 其原因主要是 Cu 物种与载体之间的相互作用增强所致. 已有报道 Cu 负载在不同载体上的 TPR 表征结果, 例如 $\text{Cu}/\text{SiMCM-41}$ [18] 上 Cu 物种的还原峰温度上升到 375°C , $\text{La}/\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}/\text{AlCe-PILM}$ [19] 上的 Cu 物种还原峰温度高达 550°C . 添加了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, Cu 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的作用比 Cu 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的作用增强, 会降低 Cu 的还原作用, 所以还原温度升高, 但和文献[18, 19]中其他载体负载 Cu 催化剂的 Cu 物种还原峰温度 (375°C 、 550°C) 相比较, 364°C 仍然是比较低的. 单纯就 Cu 物种的还原温度而言, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的添加略会影响催化剂活性的提高, 但是 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 能够明显抑制催化剂颗粒的烧结、促使 B 酸产生并且大幅增加 L 酸的酸量, 这些有利催化活性提高的因素明显可以抵消 Cu 物种还原温度升高带来的影响, 所以 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性明显好于 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 同时还要指出的是, 由于都是采用等体积浸渍法和相同的条件引入活性组分 Cu, 所以 Cu 物种本身在催化剂上的分散程度应该是没有明显差异的, 这可以从图 4 的 XRD 测试均没有出现 Cu 物种的衍射峰的情况得到证实. 另外, 由于硫物种的主要作用是改善催化剂颗粒的微观结构和酸性, 它并不是活性组分, 501°C 处硫物种的还原峰温度与催化活性没有直接关系, 这里不详细讨论.

$\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 361°C 处有 1

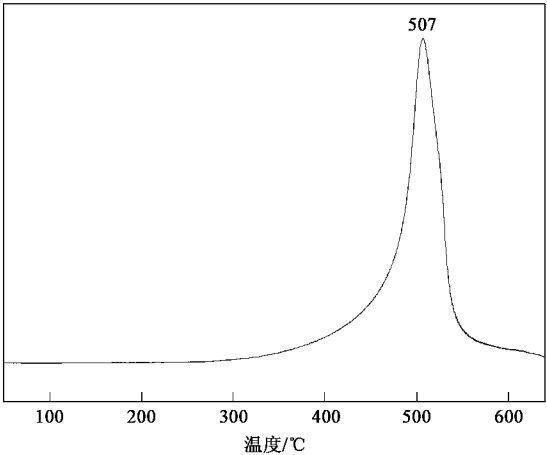


图 8 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TPR 曲线
Fig.8 TPR curves of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

个弱的还原峰,在 485℃处有 1 个强的还原峰.与 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对应,361℃处为 Cu 物种的还原峰,485℃处为硫物种的还原峰.和 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比较,添加 ZrO_2 之后, $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Cu 物种还原温度下降 3℃,表明 ZrO_2 能够提高高度分散的铜物种的还原性能,从而促使催化活性进一步提高.

3 结论

(1) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 ZrO_2 能够抑制催化剂载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧结及 CuAl_2O_4 尖晶石相的形成,同时促使催化剂表面新酸性中心(B 酸)的形成及总酸量的增加,另外, ZrO_2 还能提高 Cu 物种的还原性,这些因素使到所得的催化剂 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性高、水热稳定性良好.

(2) $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用于催化富氧条件下 C_3H_6 选择还原 NO 的反应,在无水蒸气情况下能使 NO 的最大转化率高达 82.9%,在 10% 水蒸气存在的情况下,仍能使 NO 的最大转化率高达 80.2%.

参考文献:

- [1] Liu Z M, Hao J M, Fu L X, *et al.* Advances in catalytic removal of NO_x under lean-burn conditions[J]. Chinese Sci Bull, 2004, **49** (21): 2231-2241.
- [2] 曲虹霞, 钟秦, 邓选英, 等. Ce^{3+} (La^{3+}) 改性 Cu-ZSM-5 催化剂分解 NO 活性的研究[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(4): 395-399.
- [3] 朱永清, 李俊华, 康守方, 等. 稀燃汽油机 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上选择性还原 NO_x [J]. 清华大学学报, 2007, **47**(3): 1-4.
- [4] 王琪莹, 文炎炳, 董新法, 等. 交联黏土合成在 C_3H_6 选择性催化还原 NO_x 中的应用研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, **20**(4): 598-603.
- [5] Shimizu K, Maeshima H, Satsuma A, *et al.* Transition metal-aluminate catalysts for NO reduction by C_3H_6 [J]. Appl Catal B, 1998, **18**(1-2): 163-170.
- [6] 张长斌, 贺泓, 余运波, 等. 富氧条件下 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上

- C_3H_6 选择性还原 NO 的研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, **25**(1): 136-139.
- [7] 崔翔宇, 郝吉明, 傅立新, 等. 富氧条件下 Ag-Co 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性催化还原 NO 的研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 18-22.
- [8] Ciambelli P, Corbo P, Migliardini F. Potentialities and limitations of lean de- NO_x catalysts in reducing automotive exhaust emissions [J]. Catal Today, 2000, **59**(3-4): 279-286.
- [9] 宋振亚, 吴玉程, 杨晔, 等. 纳米 Al_2O_3 粉体的制备及其热稳定性的改善[J]. 矿冶工程, 2004, **24**(6): 78-81.
- [10] Vaqueiro P, Lopez-Quintela M A. Influence of complexing agents and ph on yttrium-iron garnet synthesized by the sol-gel method [J]. Chem Mater, 1997, **9**(12): 2836-2846.
- [11] 郭锡坤, 陈庆生, 张俊豪, 等. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的改性及其对 NO 选择还原的催化性能[J]. 催化学报, 2005, **26**(12): 1104-1108.
- [12] 顾立军, 谢颖, 刘宝生, 等. 焙烧温度对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO 还原活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(2): 235-239.
- [13] Datka J, Turek A M, Jehng J M, *et al.* Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation [J]. J Catal, 1992, **135**(1): 186-199.
- [14] Jung S M, Grang P. Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ SCR catalyst: influence of SO_4^{2-} content [J]. Catal Today, 2000, **59**(3-4): 305-312.
- [15] Yang R T, Tharappiwattananon N, Long R Q. Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen [J]. Appl Catal B, 1998, **19**(3-4): 289-297.
- [16] Satsuma A, Yamada K, Mori T, *et al.* Dependence of selective reduction of NO with C_3H_6 on acid properties of ion-exchanged zeolites [J]. Catal Lett, 1995, **31**(4): 367-375.
- [17] 蒋晓原, 周仁贤, 陆维敏, 等. PdO 引入对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂结构与性能的影响 [J]. 物理化学学报, 1999, **12**(1): 123-127.
- [18] 贾明君, 李雪梅, 张文祥, 等. 分散法制备的 $\text{CuCl}/\text{MCM-41}$ 上 C_3H_6 选择催化还原 NO 反应的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, **23**(5): 923-926.
- [19] 郭锡坤, 刘庆红, 林琦纯. 镧改性铜基铝钨交联蒙脱土的制备及其对丙稀选择性还原 NO 的催化性能 [J]. 催化学报, 2004, **25**(12): 990-994.